

## 新喀里多尼亚弧菌胞外聚合物对硫酸中 Q235 碳钢的缓蚀作用

肖涛<sup>1,2</sup> Masoumeh Moradi<sup>2</sup> 宋振纶<sup>2</sup> 杨丽景<sup>2</sup> 闫涛<sup>1,2</sup> 侯利锋<sup>1</sup>

1. 太原理工大学材料科学与工程学院 太原 030024;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室  
宁波 315201

**摘要:**采用电化学阻抗测试、极化曲线测试和扫描电镜观察等方法研究了在 25 °C 条件下新喀里多尼亚弧菌胞外聚合物 (EPS) 对 Q235 碳钢在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的缓蚀作用。结果表明: 该弧菌 EPS 能够在碳钢表面形成一层较为致密的 Fe-EPS 保护层, 可有效抑制 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液对 Q235 钢的腐蚀。随着 EPS 浓度的增加, 缓蚀效率增大; 当 EPS 浓度为 1.0 g/L 时, 缓蚀效率最高。EPS 在 Q235 钢表面的吸附为自主的化学吸附且符合 Langmuir 吸附模型。通过 Fourier 红外吸收光谱确定了该 EPS 的成分。

**关键词:** Q235 碳钢 弧菌 胞外聚合物 缓蚀 化学吸附

中图分类号: TG171 文献标识码: A 文章编号: 1005-4537(2016)02-0150-07

Inhibition Effect of Exopolysaccharide of *Vibrio Neocaledonicus* sp. on Q235 Carbon Steel in Sulphuric Acid SolutionXIAO Tao<sup>1,2</sup>, Masoumeh Moradi<sup>2</sup>, SONG Zhenlun<sup>2</sup>, YANG Lijing<sup>2</sup>, YAN Tao<sup>1,2</sup>, HOU Lifeng<sup>1</sup>

1. College of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory of Marine New Materials and Related Technology, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

**Abstract:** The inhibition effect of exopolysaccharide (EPS) extracted from *Vibrio neocaledonicus* sp. on carbon steel Q235 has been studied by means of potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electronic microscopy (SEM). The results showed that EPS could inhibit effectively the corrosion for Q235 steel in solution of 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> because of that a film of Fe-EPS could formed on carbon steel during the corrosion process. The inhibition efficiency reached the maximum when the concentration of EPS was 1.0 g/L. The absorption of EPS on Q235 steel was chemisorption and obeyed the Langmuir adsorption isotherm. The composition of EPS was identified by using FTIR.

**Key words:** Q235 carbon steel, vibrio, exopolysaccharide, inhibition, chemisorption

定稿日期: 2015-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51374151), 山西省科技重大专项项目 (20111101053), 山西省煤基重点科技攻关项目及山西省自然科学基金项目 (2011011020-2) 资助

作者简介: 肖涛, 男, 1987 年生, 硕士生

通讯作者: 侯利锋, E-mail: houlifeng78@126.com, 研究方向为金属腐蚀与防护

DOI: 10.11902/1005.4537.2015.037

## 1 前言

碳钢被广泛应用于石油工业、建筑、工程结构及海洋环境中。在酸性条件下,会发生电化学腐蚀<sup>[1]</sup>,造成大量的经济损失。为抑制酸性环境对碳钢的腐蚀,加入缓蚀剂是一种简单而有效的办法<sup>[2]</sup>。然而,大部分缓蚀剂对人类和环境都有害<sup>[3]</sup>。因此,应选择成本低廉、对环境友好的绿色缓蚀剂。草药提取物、水果萃取物等取自天然植物的聚合物由于其内部结构的稳定性成为一类较为重要的缓蚀剂<sup>[4]</sup>,然而大部分价格昂贵,使其应用受到限制。细菌胞外聚合物(EPS)是一种含多糖、蛋白质、核酸、脂类和其他高分子的天然聚合物<sup>[5]</sup>。因EPS结构、物理、流变性及其他特性的多样性,广泛应用于食品和乳制品工业。已有报道<sup>[6]</sup>表明,EPS由于其官能团的作用可吸附在金属表面形成较为致密的保护膜。

弧菌是一种广泛存在于海洋生态系统中且能形成生物膜的微生物<sup>[7]</sup>,并且来自该弧菌的EPS制备过程简易、成本低、无毒、对环境污染小、高效且可再生<sup>[8]</sup>,是一种绿色缓蚀剂。本文采用新喀里多尼亚弧菌EPS作为缓蚀剂,研究其在0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中对Q235碳钢的缓蚀作用。

## 2 实验方法

### 2.1 实验材料

实验材料为Q235钢,试样尺寸为15 mm×15 mm×4 mm。其化学成分(质量分数,%)为:C 0.2, Mn 1.4, Si 0.35, S 0.045, P 0.045, Fe 余量。Q235钢用金刚石砂纸从400, 600, 1000, 1500和2000#逐级打磨光滑,酒精中超声清洗,吹干备用。实验介质为人造海水,成分(mol/L)为:NaCl 0.42, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.029, KCl 0.009, KBr 0.1, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.055, GaCl<sub>2</sub> 0.01, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.005, NaHCO<sub>3</sub> 0.002,其余为蒸馏水。新喀里多尼亚弧菌EPS的制备如下:人造海水1 L、鱼粉蛋白胨5 g/L、酵母膏1 g/L、葡萄糖30 g/L。120 °C下灭菌20 min,冷却后紫外灭菌1 h。然后加入细菌,置于28 °C的震荡培养箱中以130 r/min的速度震荡培养3 d。完成后在4 °C以1.35×10<sup>4</sup> g的速度离心15 min。上层溶液用0.22 μm的密理博过滤器过滤,然后加入所得滤液3倍体积的异丙醇,配置为悬浊液。将悬浊液放入0 °C冰箱24 h使固体充分析出,在常温下以7×10<sup>3</sup> g的速度离心5 min。除去上层清液,所得固体即为EPS。

### 2.2 测试方法

电化学阻抗和极化曲线测量使用(PG-STAT302, Autolab)电化学工作站,采用三电极体系,辅助电极为Pt电极,参比电极为饱和KCl甘汞电

极,工作电极为Q235钢,面积为2.25 cm<sup>2</sup>,非工作面用环氧树脂封装。电解液为添加或未添加EPS的0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液。电化学阻抗测试扰动电位幅值为±10 mV,扫描频率从10<sup>5</sup>~10<sup>-2</sup> Hz。极化测试扫描范围为相对于开路电位±500 mV,扫描速率为0.2 mV/s。所有电化学测试都在体系稳定20 min后进行,电化学测试溶液和环境温度均为25 °C。

Fourier 转换红外吸收光谱(FT-IR)测试采用KBr压片法进行(NICOLET 6700, Thermo),扫描范围为4000~500 cm<sup>-1</sup>。Q235钢在未添加或添加EPS的0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中分别浸泡2 h, N<sub>2</sub>吹干。腐蚀形貌使用扫描电子显微镜(SEM, Quanta FEG 250, FEI)进行观察。

## 3 结果与讨论

### 3.1 电化学阻抗

图1为Q235钢在含不同浓度EPS的0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的电化学阻抗谱。从图中可以看出,阻抗弧由高频区的容抗弧和低频区的感抗弧组成。通常认为,阻抗谱的高频容抗弧象征着电极表面和溶液间的双电层弛豫过程<sup>[9]</sup>。阻抗谱的高频容抗弧直径反映了电荷转移电阻 $R_{ct}$ 的大小, $R_{ct}$ 的倒数正比于腐蚀速率的大小。容抗弧模值大,则反应阻力大,阳极的腐蚀速率慢。而感抗弧是由于金属表面吸附如FeSO<sub>4</sub>或者缓蚀剂等物质的弛豫过程,或者是由于钝化膜的溶解<sup>[10]</sup>。从图1可以看出,添加EPS后, $R_{ct}$ 增加,说明EPS能够抑制电子从碳钢表面向溶液转移,抑制了碳钢的腐蚀。从图中还可以看出, $R_{ct}$ 与EPS的浓度有关,随着EPS浓度的增加, $R_{ct}$ 不断增大。从Bode图可看出,随EPS浓度的增加,缓蚀效率增加。从相位图可知,加入EPS后,相位图幅度变大,并且向高频移动,说明在碳钢表面形成了一层较为致密的膜层。EPS对Q235钢的缓蚀与EPS在碳钢表面的覆盖率 $\theta$ 有关, $\theta$ 越大,对碳钢的缓蚀效率越好。当EPS浓度增加到1.0 g/L时, $R_{ct}$ 值达到最大,意味着 $\theta$ 达到最大。当EPS浓度超过1.0 g/L后, $R_{ct}$ 反而减小。电化学阻抗拟合参数列于表1,缓蚀率 $\eta$ 通过下式计算得出:

$$\eta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $R_{ct}$ 为添加EPS时碳钢表面的电荷转移电阻; $R_{ct}^0$ 为未添加EPS时碳钢表面的电荷转移电阻。

对阻抗谱进行拟合所用的等效电路见图2。其中,图2a为未加入EPS时的等效电路,图2b为加入EPS的等效电路。 $R_s$ 为溶液电阻, $R_{ct}$ 和 $Q$ 分别表示电荷转移电阻和双电层电容, $L$ 表示感抗, $R_L$ 表示感

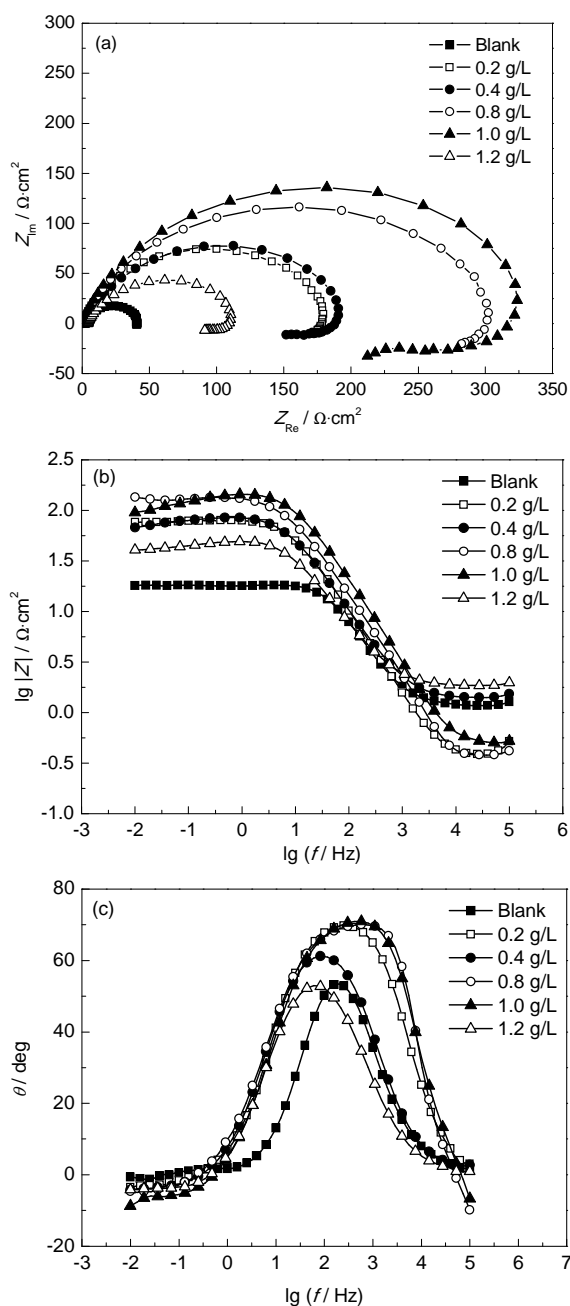


图1 Q235钢在含不同浓度EPS的0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的电化学阻抗谱

Fig.1 Nyquist (a) and Bode (b, c) plots for Q235 steel immersed in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions with various concentrations of EPS

抗电阻。

EPS在Q235钢表面的覆盖率 $\theta$ 通过下式计算得出<sup>[11,12]</sup>:

$$(1 - \theta) = \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}} \quad (2)$$

从表1可以看出,随着EPS浓度的增加, $R_{ct}$ 和 $\theta$ 增大,缓蚀率也逐渐增大。 $R_{ct}$ 从未添加EPS时的 $38.82 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加到添加1.0 g/L EPS时的 $242.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , $\theta$ 达0.840,此时缓蚀率达到最大值,为

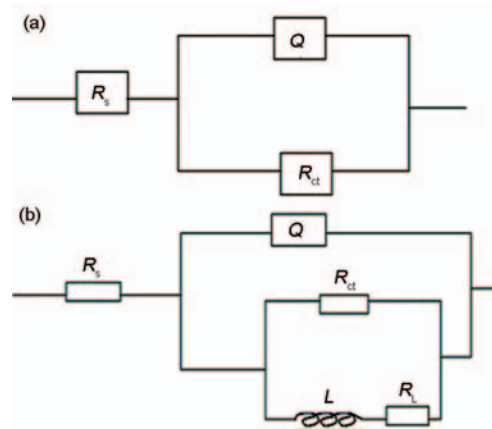


图2 未加入EPS和加入EPS的EIS等效电路

Fig.2 Equivalent circuit models of EIS in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions without (a) and with (b) EPS

84.0%。当继续增大EPS浓度时, $R_{ct}$ 和 $\theta$ 减小,缓蚀率减小。而电容随EPS浓度的增加而减小,感抗随EPS浓度的增加而增大,都是由于EPS是一种大分子物质,吸附在碳钢表面后,形成一层较为致密的膜层,能阻碍腐蚀性溶液与碳钢的接触。感抗随EPS浓度的增加而增大也说明了EPS在碳钢表面的吸附未达到吸附-脱附动态平衡过程,此时以吸附为主。当EPS浓度达到1.2 g/L时,感抗减小,则是由于过多的EPS吸附溶液中的 $\text{Fe}^{3+}$ ,加速阳极金属的溶解,导致膜层溶解,破坏了膜层的致密性,从而降低了EPS对碳钢的缓蚀作用。

### 3.2 极化曲线

图3为Q235钢在含不同浓度EPS的0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的极化曲线。可以看出,当添加EPS后,Q235钢在0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的极化曲线有着明显的变化。随EPS浓度的增加,腐蚀电位正移,腐蚀电流密度下降,说明EPS的加入抑制了硫酸对Q235钢的腐蚀。当EPS浓度达到1.0 g/L时,其腐蚀电流密度达到最小。当其浓度达到1.2 g/L时,曲线上升,腐蚀电流密度增大,说明在0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中EPS对Q235钢的最佳缓蚀浓度为1.0 g/L。其拟合得出的动电位极化参数列于表2。缓蚀率通过下式计算得出:

$$\eta = \frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \quad (3)$$

式中, $I_{\text{corr}}^0$ 为未添加EPS时的极化电流密度; $I_{\text{corr}}$ 为添加EPS后的极化电流密度。

从图3及表2可以看出,当添加EPS后,Q235钢在0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的极化电流密度逐渐减小,随着EPS浓度的增加,极化电流密度随之减小,当EPS浓度达到1.0 g/L时,极化电流密度从空白溶液的0.4518 mA/cm<sup>2</sup>减小到0.0480 mA/cm<sup>2</sup>。说明

EPS 的加入,抑制了碳钢表面的腐蚀。此时缓蚀率达到最大,为89.4%。当继续增加EPS 浓度时,电流密度增大,缓蚀率降低。而极化电阻  $R_p$  随EPS 浓度的增加而增大,说明EPS 的加入抑制了表面电荷转移。这是因为EPS 的吸附力较高,随EPS 浓度增加,其在碳钢表面的覆盖逐渐致密。当EPS 超过一定浓度时,缓蚀率降低,原因是其在碳钢表面的致密性遭到破坏。

3.3 表面形貌

图4a~d 分别为Q235 钢在未添加EPS,添加0.8, 1.0 和1.2 g/L EPS 的0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中浸泡2 h 后的表面SEM 像。可以看出,未添加EPS 时,Q235 钢表面腐蚀比较严重,可以较清晰的看到不同腐蚀区域边界。当添加0.8 g/L EPS 时,其表面腐蚀减缓,虽可以看到一些腐蚀现象,但与未添加EPS 时的比较,表面更加平整。当EPS 浓度为1.0 g/L 时,可以看到Q235 钢表面较为光滑平整,基本看不到腐蚀,说明此时,能较好地控制  $H_2SO_4$  溶液对Q235 钢的腐蚀。当EPS 浓度超过1.0 g/L 时,可以看出表面出现了腐蚀现象,说明EPS 浓度超过1.0 g/L 时,EPS 对Q235 钢的缓蚀效率下降,表面膜层的致密性下降,

这与电化学结果一致。

3.4 EPS 成分测定

图5 为EPS 的FT-IR 谱。通过图5 可以看出EPS 的特征官能团。图5 中  $3400\text{ cm}^{-1}$  ( $3600\sim3200\text{ cm}^{-1}$ ) 处的宽吸收峰为从弧菌培养液中提取出的EPS 的

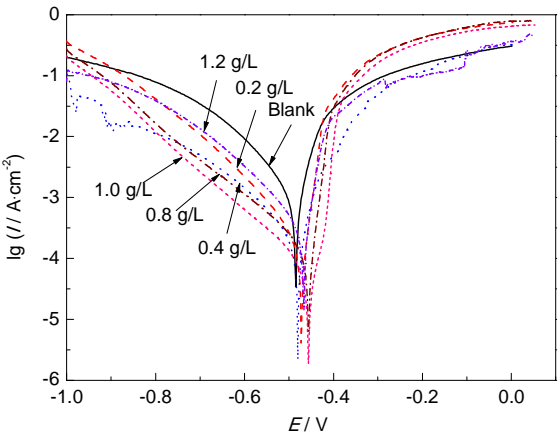


图3 Q235 钢在含不同浓度EPS 的0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves for Q235 steel immersed in 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  solutions with various concentrations of EPS

表1 Q235 钢在含不同浓度EPS 的0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中腐蚀的阻抗参数

Table 1 Impedance parameters for the corrosion of Q235 steel in 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  solutions with different concentrations of EPS

Concentration g · L <sup>-1</sup>	$R_s$ Ω · cm <sup>2</sup>	$R_{ct}$ Ω · cm <sup>2</sup>	$CPE_{dl}$ μF · cm <sup>-2</sup>	$L$ H · cm <sup>2</sup>	$R_L$ Ω · cm <sup>2</sup>	$n$	$\eta / \%$	$\theta$
Blank	2.68	38.82	16.5	---	---	0.80	---	---
0.2	0.87	156.3	20.3	16.88	58.27	0.87	75.2	0.752
0.4	3.15	165.7	15.8	39.26	73.36	0.83	76.6	0.766
0.8	8.12	240.6	11.4	57.95	78.16	0.86	83.8	0.838
1.0	1.08	242.5	7.7	95.26	81.94	0.87	84.0	0.840
1.2	4.19	89.9	34.8	20.01	24.78	0.80	56.8	0.568

表2 Q235 钢在含不同浓度EPS 的0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中腐蚀的动电位极化参数

Table 2 Potentiodynamic polarization parameters for the corrosion of Q235 steel in 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  solutions with different concentrations of EPS

Concentration g · L <sup>-1</sup>	$E_{corr,obs}$ V	$I$ mA · cm <sup>-2</sup>	$b_c$ V · dec <sup>-1</sup>	$b_a$ V · dec <sup>-1</sup>	$R_p$ Ω · cm <sup>2</sup>	Corrosion rate mm · a <sup>-1</sup>	$\eta / \%$
Blank	-0.485	0.4518	-0.053	0.106	2.406	5.228	---
0.2	-0.472	0.1074	-0.036	0.100	6.429	1.243	76.2
0.4	-0.480	0.1020	-0.066	0.115	14.59	1.159	77.4
0.8	-0.456	0.0943	-0.041	0.134	11.25	0.255	79.1
1.0	-0.456	0.0480	-0.041	0.132	21.65	0.129	89.4
1.2	-0.467	0.2526	-0.063	0.109	5.296	2.923	44.1



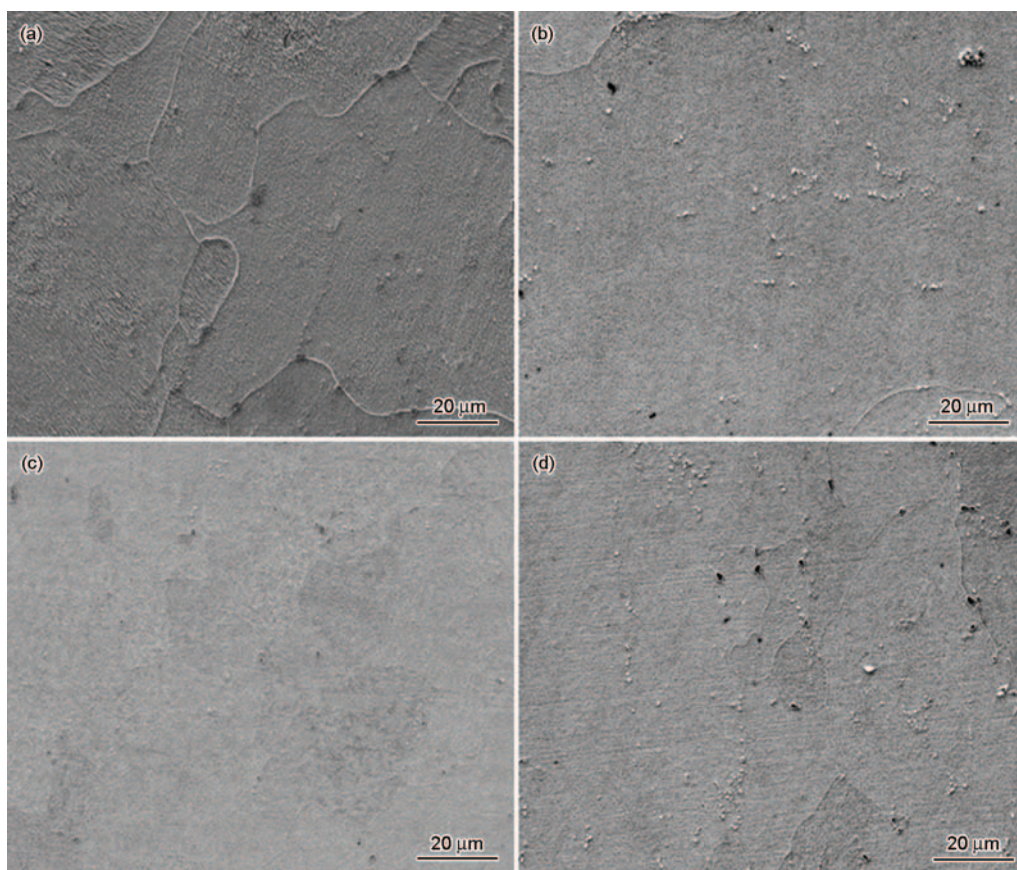


图4 Q235钢在含不同浓度EPS的0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中浸泡2 h后表面形貌的SEM像

Fig.4 Surface morphologies of Q235 steel immersed in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions with 0 g/L (a), 0.8 g/L (b), 1.0 g/L (c) and 1.2 g/L (d) EPS for 2 h

O—H伸缩峰<sup>[13,14]</sup>; 在2938 cm<sup>-1</sup>弱的吸收峰为脂肪族CH<sub>2</sub>基团中C—H伸缩振动峰, 表明含有多糖或蛋白质<sup>[15]</sup>; 1654 cm<sup>-1</sup> (1593~1662 cm<sup>-1</sup>) 为半乳糖或甘露糖中苯环的非对称伸缩振动峰<sup>[16]</sup>; 1560 cm<sup>-1</sup>为氨基化合物中C—N的伸缩振动峰; 1413 cm<sup>-1</sup>为—COOH的对称伸缩振动峰; 1143 cm<sup>-1</sup>伸缩振动峰证明了多糖的存在<sup>[17]</sup>; 690~515 cm<sup>-1</sup>为伯胺中N—H的振动峰。上述结果表明, EPS含有较多的给电子基, 如O—H, —COOH, N—H等。

### 3.5 吸附模型

缓蚀剂EPS与碳钢表面作用机理可以通过吸附等温线进行研究。EPS分子量通过凝胶渗透色谱(GPC)测定为29572 Da。EPS与重金属之间的结合力较高, 并且这种吸附符合Langmuir吸附或Freundlich吸附<sup>[18,19]</sup>。通过比较, EPS在碳钢上的吸附较好地符合Langmuir吸附模型, 则有以下式:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (4)$$

式中,  $C$ 为EPS浓度;  $K$ 为吸附平衡常数。

对25℃时的 $C/\theta$ 与 $C$ 进行线性拟合处理, 结果如图6所示。可以看出, 25℃时 $C/\theta$ 与 $C$ 较好的符

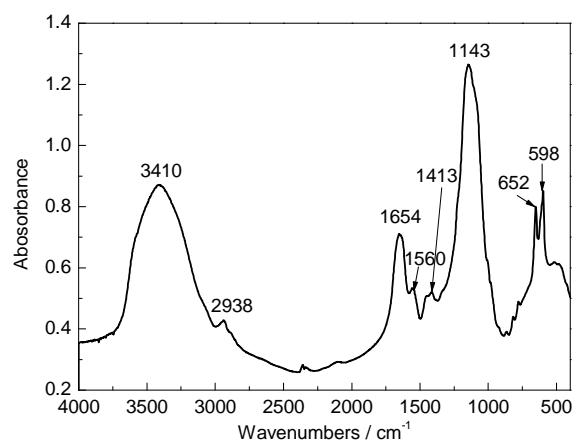


图5 EPS的Fourier红外吸收光谱

Fig.5 FT-IR spectrum of EPS

合线性关系。Gibbs自由能 $\Delta G^0$ 通过下式计算<sup>[20,21]</sup>:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (5)$$

式中,  $R$ 为普适气体常数, 取8.314 J/(mol·K);  $T$ 为温度, 取25℃。

通过计算得出25℃下Q235钢在添加EPS的0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的Gibbs自由能 $\Delta G^0$ 为-42.94 kJ/mol, 相关线性系数为0.9987。根据At-

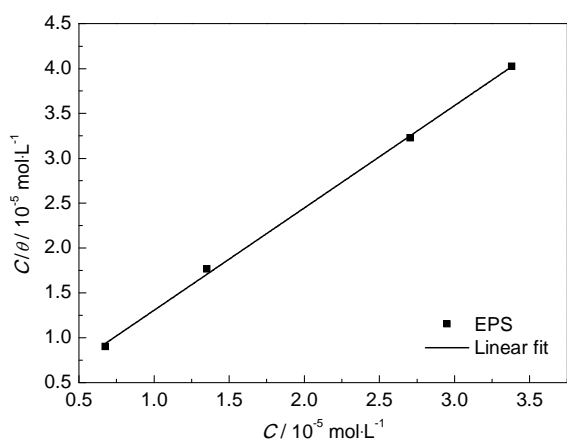


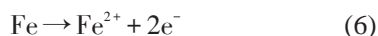
图6 Q235钢在25 °C时添加EPS的0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的Langmuir吸附模型

Fig.6 Langmuir adsorption isotherm of EPS on Q235 steel in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions at 25 °C

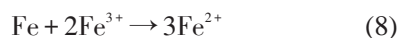
kins<sup>[21]</sup>的研究结果,当 $|\Delta G^0|$ 为20 kJ·mol<sup>-1</sup>或更小时,带电的分子与金属之间由静电相互作用吸附在金属表面,为物理吸附。当 $|\Delta G^0|$ 达到约40 kJ·mol<sup>-1</sup>或者更大时,由于电子的转移或者共用形成共价键,为化学吸附。根据计算得出EPS在Q235钢表面的 $\Delta G^0$ 为-42.94 kJ·mol<sup>-1</sup>,为化学吸附;又 $\Delta G^0$ 小于零,故EPS在碳钢表面的吸附为自主吸附。

### 3.6 缓蚀机理

碳钢的腐蚀是从阳极氧化产生Fe<sup>2+</sup>开始的,反应如下:



而Fe<sup>2+</sup>在溶液中继续氧化生成Fe<sup>3+</sup>,而Fe<sup>3+</sup>会加速碳钢的腐蚀,它与碳钢表面的Fe发生如下反应:



从上述反应中可以看出,固化Fe<sup>2+</sup>后就能控制碳钢的腐蚀。EPS主要是由多糖、核酸、蛋白质和腐蚀酸等组成,通过其FT-IR可知,EPS中含有O—H, —COOH和N—H等给电子基。Chongdar等<sup>[22]</sup>的研究表明,EPS通过给电子基团能与Fe<sup>2+</sup>或Fe<sup>3+</sup>结合,在碳钢表面形成一层Fe-EPS保护层。Fe与EPS的结合力会影响Fe-EPS层在碳钢表面的吸附强度及致密度。随着溶液中EPS浓度的增加,与Fe能结合的EPS量增加,形成的Fe-EPS层在碳钢表面的致密度增加,从而增加对碳钢的保护力。Dong等<sup>[23]</sup>研究了EPS对Fe<sup>2+</sup>的结合力,发现随着EPS浓度的增加,其对Fe<sup>2+</sup>的结合力增加。当EPS达到一定浓度时,Fe<sup>2+</sup>-EPS层在碳钢表面较为致密。超过一定浓度后,Fe<sup>2+</sup>-EPS层在碳钢表面的吸附达到动态平衡,在表面无活性吸附点,会扰动吸附层。并且EPS会结合溶液中的Fe<sup>3+</sup>,加速阳极Fe的溶解,破坏保护层的

致密性,从而降低了对碳钢的缓蚀作用。这就解释了本文中当EPS浓度超过1.0 g/L后,缓蚀率反而下降的原因,这点从SEM像也得到验证。

### 4 结论

(1) 胞外聚合物EPS能有效抑制H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液对Q235钢的腐蚀。EPS对Q235钢的最佳缓蚀浓度为1.0 g/L,此时缓蚀率为89.4%。

(2) EPS中含有如羧基、氨基等带电子基团,这些基团能与Fe<sup>2+</sup>结合,形成Fe<sup>2+</sup>-EPS层吸附在碳钢表面。

(3) EPS在Q235钢表面的吸附符合Langmuir吸附模型,且为自主的化学吸附。

### 参考文献

- [1] Lozano I, Mazario E, Likhanova N V, et al. Corrosion behaviour of API 5LX52 steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> media in the presence of 1,3-dibenzimidazolium acetate and 1,3-dibenzimidazolium dodecanoate ionic liquids as inhibitors [J]. Mater. Chem. Phys., 2014, 147: 191
- [2] Zhao J M, Li J. Corrosion inhibition performance of carbon steel in brine solution containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> by novel gemini surfactants [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2012, 28(3): 623  
(赵景茂, 李俊. 新型双子表面活性剂在H<sub>2</sub>S和CO<sub>2</sub>盐水溶液中对碳钢的缓蚀性能 [J]. 物理化学学报, 2012, 28(3): 623)
- [3] Banerjee S, Srivastava V, Singh M M. Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium [J]. Corros. Sci., 2012, 59: 35
- [4] Umoren S A, Ogbobe O, Igwe I O, et al. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives [J]. Corros. Sci., 2008, 50: 1998
- [5] Lee W, Lewandowski Z, Nielsen P H, et al. Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A review [J]. Biofouling, 1995, 8: 165
- [6] Jin J T, Wu G X, Zhang Z H, et al. Effect of extracellular polymeric substances on corrosion of cast iron in the reclaimed wastewater [J]. Bioresour. Technol., 2014, 165: 162
- [7] Yildiz F H, Visick K L. Vibrio biofilms: so much the same yet so different [J]. Trends Microbiol., 2009, 17: 109
- [8] Kavita K, Mishra A, Jha B. Isolation and physico-chemical characterisation of extracellular polymeric substances produced by the marine bacterium Vibrio parahaemolyticus [J]. Biofouling, 2011, 27 (3): 309
- [9] Cao C N, Zhang J Q. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002  
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002)
- [10] Farag A A, Hegazy M A. Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [J]. Corros. Sci., 2013, 74: 168
- [11] Guo W J, Chen S H, Huang B D, et al. Protection of self-assembled monolayers formed from triethyl phosphate and mixed self-assembled monolayers from triethyl phosphate and cetyltrimethyl

- ammonium bromide for copper against corrosion [J]. *Electrochim. Acta*, 2006, 52(1): 108
- [12] Ganesh V, Pal S K, Kumar S, et al. Self-assembled monolayers (SAMs) of alkoxyphenyl thiols on gold—A study of electron transfer reaction using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 296:195
- [13] Nwodo U U, Okoh A I. Characterization and flocculation properties of biopolymeric flocculant (glycosaminoglycan) produced by *Cellulomonas* sp. Okoh [J]. *J. Appl. Microbiol.*, 2013, 114: 1325
- [14] Kavita K, Mishra A, Jha B. Extracellular polymeric substances from two biofilm forming *Vibrio* species: Characterization and applications [J]. *Carbohydr. Polym.*, 2013, 94: 882
- [15] Iye A, Mody K, Jha B. Characterization of an exopolysaccharide produced by a marine enterobacter *cloacae* [J]. *Indian J. Exp. Biol.*, 2005, 43: 467
- [16] Freitas, F, Alves V D, Pais J, et al. Characterization of an extracellular polysaccharide produced by a *Pseudomonas* strain grown on glycerol [J]. *Bioresour. Technol.*, 2009, 100: 859
- [17] Cao B, Shi L, Brown R, et al. Extracellular polymeric substances from *Shewanella* sp. HRCR-1 biofilms: Characterization by infrared spectroscopy and proteomics [J]. *Environ. Microbiol.*, 2011, 13: 1018
- [18] Bhaskar P V, Bhosle N B. Bacterial extracellular polymeric substances (EPS): A carrier of heavy metals in the marine food-chain [J]. *Environ. Int.*, 2006, 32: 191
- [19] Moon S H, Park C S, Kim Y J, et al. Biosorption isotherms of Pb (II) and Zn (II) on Pestan, an extracellular polysaccharide, of *Pestalotiopsis* sp. KCTC 8637P [J]. *Process Biochem.*, 2006, 41: 312
- [20] Zarrouk A, Hammouti B, Zarrok H, et al. N-containing organic compound as an effective corrosion inhibitor for copper in 2M  $\text{HNO}_3$ : Weight loss and quantum chemical study [J]. *Der Pharm. Chem.*, 2011, 3(5): 263
- [21] Atkins P W. *Physical Chemistry* [M]. 6th Ed. Oxford: Oxford University Press, 1999
- [22] Chongdar S, Gunasekaran G, Kumar P. Corrosion inhibition of mild steel by aerobic biofilm [J]. *Electrochim. Acta*, 2005, 50: 4655
- [23] Dong Z H, Liu T, Liu H F. Influence of EPS isolated from thermophilic sulphate-reducing bacteria on carbon steel corrosion [J]. *Biocorrosion*, 2011, 27(5): 487